

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 1 月 18 日 (18.01.2001)

PCT

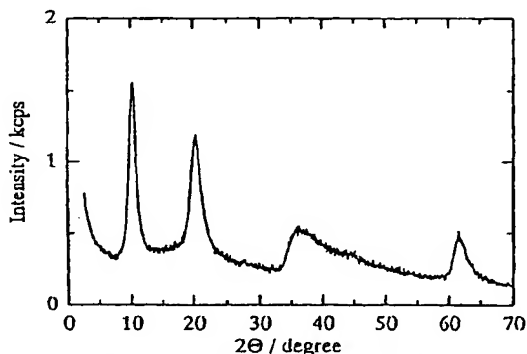
(10) 国際公開番号
WO 01/04053 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01F 7/00, (72) 発明者; および
C01B 33/38, C07C 51/41, 53/126, C01B 25/45, C09K (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小松善伸 (KOMATSU, Yoshinobu) [JP/JP]. 石田 仁 (ISHIDA, Hitoshi) [JP/JP]. 五十嵐宏 (IGARASHI, Hiroshi) [JP/JP]. 近藤正巳 (KONDO, Masami) [JP/JP]. 皆川 円 (MINAGAWA, Madoka) [JP/JP]. 佐藤 哲 (SATO, Tetsu) [JP/JP]. 佐藤悌治 (SATO, Teiji) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04554
- (22) 国際出願日: 2000 年 7 月 7 日 (07.07.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/195117 1999 年 7 月 8 日 (08.07.1999) JP
- (74) 代理人: 鈴木郁男 (SUZUKI, Ikuo); 〒105-0002 東京都港区愛宕1丁目6番7号 愛宕山弁護士ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

/続葉有/

(54) Title: COMPOSITE POLYBASIC SALT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE

(54) 発明の名称: 複合多塩基性塩、その製法及び用途



複合金属多塩基性塩PBS (実施例 3) のX線回折像
X-RAY DIFFRACTION IMAGE FOR COMPOSITE-METAL POLYBASIC SALT,
PBS (EXAMPLE 3)

(57) Abstract: A composite-metal polybasic salt which has a chemical composition represented by the following general formula (1) $M^{3+}_pMg_q(OH)_y(A)_z \cdot nH_2O$ [wherein M^{3+} represents a trivalent metal; A represents an anion; $3p+2q-y-mz=0$ (m is the valence of A), $0.3 \leq q/p \leq 2.5$, $1.5 \leq y/(p+q) \leq 3.0$, and $4.0 \leq (p+q)/z \leq 20.0$; and n is 7 or smaller], has specific X-ray diffraction peaks, and has a degree of orientation I_0 of 1.5 or higher. The composite-metal polybasic salt has anion-exchanging properties and is useful by itself as an anion exchanger. An anion suitable for the intended application can be incorporated into the salt. The salt is produced by reacting a water-soluble salt of a trivalent metal with magnesium oxide or hydroxide or with a water-soluble salt of magnesium at a pH of 6.0 to 9.0 and a temperature of 50°C or higher and optionally conducting ion exchange in the presence of an acid or a soluble salt of an acid.

/続葉有/

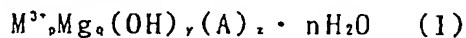
WO 01/04053 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

下記一般式(1)



(M^{3+} は三価金属、Aはアニオンを表し、 $3p+2q-y-mz=0$ (m はAの価数)、

$0.3 \leq q/p \leq 2.5$ 、 $1.5 \leq y/(p+q) \leq 3.0$ 、 $4.0 \leq (p+q)/z \leq 20.0$ 、 n は7以下)で表される化学組成を有し、特定のX線回折ピークを有すると共に、配高度 I_0 が1.5以上である複合金属多塩基性塩に関する。本発明の複合金属多塩基性塩はアニオン交換性を有し、それ自体がアニオン交換体として有用であると共に、用途に適したアニオンの導入が可能である。前記複合金属多塩基性塩は、三価金属の水可溶性塩とマグネシウムの酸化物、水酸化物或いは水可溶性塩とを、pH6.0乃至9.0の条件下で、且つ50℃以上の温度で反応させ、必要により酸或いは酸の可溶性塩の存在下にアニオン交換することにより、製造される。

- 1 -

明 細 書

複合多塩基性塩、その製法及び用途

技術分野

本発明は、新規な結晶構造を有する複合金属多塩基性塩、その製造方法及び用途に関する。

背景技術

従来、合成の複合金属水酸化物としては、ハイドロタルサイト型合成鉱物（例えば特公昭47-32198号公報）や、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩（例えば特公平7-2858号公報）などが知られている。

多塩基性アルミニウムマグネシウム塩も既に知られており、特公昭49-38997号公報には、水の存在下多塩基性硫酸アルミニウムと水酸化マグネシウムとを $Al/Mg = 1/2 \sim 4/3$ のモル比で反応させることを特徴とする多塩基性アルミニウム・塩の製造法が記載されており、この多塩基性アルミニウムマグネシウム塩は、制酸剤として有用であることも記載されている。

特開昭60-204617号公報には、式； $Al_5Mg_{10}(OH)_{31}(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ のマグアルドレート（Magaldrate）の製法において、活性水酸化アルミニウムを化学量論量の水溶性の硫酸塩含有化合物ならびに活性酸化マグネシウムおよび（または）水酸化マグネシウムと水の存在のも

- 2 -

とに反応させ、発生したマグアルドレートペーストを必要に応じてさらに乾燥することを特徴とするマグアルドレートの製法が記載されている。

特開平 1 - 1 0 2 0 8 5 号公報には、

式 ; $\text{Al}_x\text{Mg}_y(\text{OH})_{35-z} \cdot \text{R}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

〔式中 R はモノカルボン酸の残基 RCOO^- を表し、その際に指数 x, y, z は次の条件を満足する : $3 \leq x \leq 9$ 、 $4 \leq y \leq 13$ 、 $3 \leq z \leq 5$ 及び $3x + 2y = 35$ 〕の新規アルミニウム－マグネシウム－ヒドロキシー化合物が記載されている。

特開平 1 - 1 6 4 4 3 2 号公報には、

一般式 ; $\text{Al}_x\text{Mg}_y(\text{OH})_{35-z} \cdot \text{R}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

〔式中 R はモノカルボン酸の残基 RCOO^- を表し、かつ RCOO^- は 2 ～ 22 個の炭素原子を含有し、かつ指数 x, y 及び z は条件式 : $3 \leq x \leq 9$ 、 $4 \leq y \leq 13$ 、 $3 \leq z \leq 5$ 及び $3x + 2y = 35$ を満足する〕で示される層構造を有するアルミニウム－マグネシウム－ヒドロキシ化合物並びに室温 (20℃) で液状の親油性有機化合物を含有するゲル組成物が記載されている。

特公平 1 - 5 9 9 7 7 号公報には、

式 : $\text{Al}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

〔式中 $x \geq 4$ である〕で示される、結晶性の塩基性炭酸アルミニウムマグネシウムが記載されている。

更に、特公平 3 - 5 2 4 0 9 号公報には、固体の水酸化マグネシウム及び／または酸化マグネシウムを硫酸ア

- 3 -

ルミニウムの水溶液と反応混合物の pH が 4.0 ～ 8.0 になるまで 1 : 1 ～ 3 : 1 のマグネシウム : アルミニウムの原子比で反応させた後、前記反応混合物から水溶性成分を既知の方法で除去し、そして所望により乾燥することを特徴とするヒドロキシアルミニウムマグネシウム硫酸塩の製造方法が記載されている。

公知の多塩基性アルミニウムマグネシウム塩、例えば USP 参照標準マグアルドレートでは X 線回折 (Cu- α) において、 $2\theta = 10$ 乃至 12° 、 $2\theta = 22$ 乃至 24° 、 $2\theta = 33$ 乃至 35° 、 $2\theta = 45$ 乃至 47° 及び $2\theta = 60$ 乃至 63° に回折ピークを有するのに対して、本発明の多塩基性アルミニウムマグネシウム塩において、アニオンが硫酸イオンのものでは X 線回折 (Cu- α) において、 $2\theta = 2$ 乃至 15° 、 $2\theta = 19.5$ 乃至 24° 及び $2\theta = 33$ 乃至 50° に回折ピークを有し、且つ $2\theta = 60$ 乃至 64° には単一のピークが存在する。更に好ましくは $2\theta = 33$ 乃至 50° の X 線回折 (Cu- α) ピークが単一のピークからなる明確な結晶構造を示し、しかもハイドロタルサイト類とも結晶構造の異なる新規な複合金属多塩基性塩を合成することに成功した。

更に、この複合金属多塩基性塩は、樹脂配合剤、保温剤、アニオン交換体としても有用であることを見出した。
発明の開示

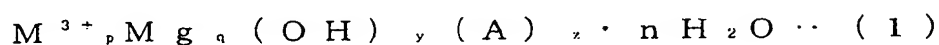
即ち、本発明の目的は、金属成分として三価金属及び

- 4 -

マグネシウムを含有し、新規な結晶構造を有する複合金属多塩基性塩及びその製造方法を提供するにある。

本発明の他の目的は、アニオン交換性を有し、それ自体アニオン交換体として有用であると共に、アニオン交換により用途に適したアニオンの導入が可能であり、広範な用途を有する複合金属多塩基性塩及びその製造方法を提供するにある。

本発明によれば、下記一般式 (1)



式中、 M^{3+} は三価金属を表し、

Aは無機または有機のアニオンを表し、

p、q、y及びzは下記式

$$(i) \quad 3p + 2q - y - mz = 0 \quad (\text{式中 } m \text{ はアニオン } A \text{ の価数であり})、$$

$$(ii) \quad 0.3 \leq q/p \leq 2.5$$

$$(iii) \quad 1.5 \leq y/(p+q) \leq 3.0、$$

及び

$$(iv) \quad 4.0 \leq (p+q)/z \leq 20.0$$

を満足する数であり、

nは7以下の数である、

で表される化学組成を有し、X線回折 ($Cu - \alpha$) において、 $2\theta = 2$ 乃至 15° 、 $2\theta = 19.5$ 乃至 24° 及び $2\theta = 33$ 乃至 50° に回折ピークを有し、且つ 60 乃至 64° には単一のピークが存在し下記数式 (2)

$$I_{00} = I_{10}/I_{00} \cdots (2)$$

- 5 -

式中、 I_{10} は $2\theta = 2$ 乃至 15° のX線回折ピーク強度を表し、

I_{60} は $2\theta = 60$ 乃至 64° のX線回折ピーク強度を表す、

で定義される配向度 (I_o) が1.5以上であることを特徴とする複合金属多塩基性塩が提供される。

本発明において $2\theta = 33$ 乃至 50° のX線回折 ($Cu - \alpha$) ピークが単一のピークであることが好ましい。

また、本発明においては、前記式中、三価金属 (M^{3+}) がアルミニウムであることが好ましい。この場合、 q/p は2.0以下であることが許容される。

更に、また本発明においては、前記式中、アニオン (A) が硫酸イオンであることが好ましいが、この硫酸イオンはアニオン交換性であり、炭酸イオン、有機カルボン酸イオン、リン酸イオン、ケイ酸イオン、過塩素酸イオン、アルミン酸イオン、スルホン酸イオンなどでイオン交換することができる。

本発明の複合金属多塩基性塩は、前述したBragg角にX線回折ピークを有するが、例えば本発明品のAl-Mg-SO₄型複合金属多塩基性塩では下記X線回折像

2 θ			相 対 強 度		
10	～	12 °	1 0 0 %		
20	～	22 °	20	～	80 %
33	～	50 °	10	～	60 %
60	～	63 °	5	～	50 %

を一般に有している。

この場合配向度 (I_0) は 2 乃至 20 を示す。

また、本発明複合金属多塩基性塩は、走査型電子顕微鏡写真において、ひだ状薄片組織でありハニカム型或いは軽石型の内部構造を有している。

更に、また上記 X 線回折ピークの内、 $2\theta = 33$ 乃至 50° のピークは特異であり、下記数式 (3)

$$I_s = \tan \theta_2 / \tan \theta_1 \quad \dots (3)$$

式中、 θ_1 は一定の面間隔の X 線回折ピークにおけるピーク垂線と狭角側ピーク接線とがなす角度を表し、 θ_2 は該ピークにおけるピーク垂線と広角側ピーク接線とがなす角度を表す、

で定義される積層不整指数 (I_s) が $2\theta = 33$ 乃至 50° のピークにおいて 1.5 以上である。

本発明によればまた、三価金属の水可溶性塩とマグネシウムの酸化物、水酸化物或いは水可溶性塩とを、pH 6.0 乃至 9.0 の条件下で、且つ 50°C 以上、好ましくは 80°C 以上の温度で反応させ、必要により酸或いは酸の可溶性塩の存在下にイオン交換することを特徴とする複合金属多塩基酸塩の製造方法が提供される。

本発明によれば更に、上記複合金属多塩基性塩から成る樹脂配合剤、保温剤及びアニオン交換体が提供される。

このアニオン交換体では、複合金属多塩基性塩のアニオンが硫酸イオンであることが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明品の複合金属多塩基性塩とハイドロタルサイトの赤外線吸収スペクトルの対比を示す図である。

図 2 は、本発明の Al-Mg タイプ複合金属多塩基性塩の X 線回折像を示す図である。

図 3 は、公知のマグアルドレートの X 線回折像を示す図である。

図 4 は、USP 標準のマグアルドレートの X 線回折像を示す図である。

図 5 は、ハイドロタルサイトの X 線回折像を示す図である。

図 6 は、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩の X 線回折像を示す図である。

図 7 は、積層不整指数の求め方を示す図である。

図 8 は、本発明品の複合金属多塩基性塩の示差熱分析の結果を示す図である。

図 9 は、アニオンが硫酸イオンからなる Al-Mg 型複合金属多塩基性塩の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

図 10 は、アニオンがステアリン酸イオンからなる Al-Mg 型複合金属多塩基性塩の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

図 11 は、本発明品の Al-Mg 型複合金属多塩基性塩に関して、原料における Mg / M^{3+} の仕込みモル比と、

- 8 -

生成物における Mg / M^{3+} のモル比との関係を示す図である。

図 1 2 は、本発明品の $Al - Mg$ 型複合金属多塩基性塩に関して、 Mg / Al のモル比の増大に伴って、生成物における SO_3 / Al のモル比が増大することを示す図である。

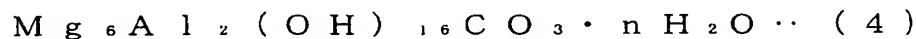
図 1 3 は、本発明品の $Al - Mg$ 複合金属多塩基性塩に関して、原料の仕込みモル比 Mg / Al を変化させた場合の生成物の X 線回折像を示す図である。

発明の実施形態

[複合金属多塩基性塩]

本発明の複合金属多塩基性塩（以下 P B S と呼ぶこともある）は、前記式（1）で表される化学的組成を有することが第一の特徴である。即ち、三価金属のモル数 p 、マグネシウム金属のモル数 q 、水酸基のモル数 y 及びアニオンのモル数 z は前記式（i）乃至（iv）の全てを満足する範囲内にある。

公知の複合金属多塩基性塩または複合金属水酸化物塩の代表例であるハイドロタルサイトは、典型的には下記式（4）



の化学組成を有するものであり、前述した式 ii) の q / p が 3.0 に相当するが、本発明の複合金属多塩基性塩では、 q / p が 2.5 以下、特に 2.0 以下であり、ハ

- 9 -

イドロタルサイトと化学的組成を異にしている。

また、公知の多塩基性塩である $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ のマグアルドレートは、X線回折 ($\text{Cu}-\alpha$) において、 $2\theta = 10$ 乃至 12° 、 $2\theta = 22$ 乃至 24° 、 $2\theta = 33$ 乃至 35° 、 $2\theta = 38$ 乃至 40° 、 $2\theta = 45$ 乃至 47° 及び $2\theta = 60$ 乃至 63° に回折ピークを有するものであり、更に下記数式

$$I_s = \tan \theta_2 / \tan \theta_1 \quad \dots (3)$$

式中、 θ_1 は一定の面間隔の X 線回折ピークにおけるピーク垂線と狭角側ピーク接線とがなす角度を表し、 θ_2 は該ピークにおけるピーク垂線と広角側ピーク接線とがなす角度を表す、

で定義される積層不整指数 (I_s) が $2\theta = 33$ 乃至 35° のピークにおいて 1.0 乃至 2.5 の範囲にある。さらに下記数式 (2)

$$I_o = I_{10} / I_{60} \quad \dots (2)$$

式中、 I_{10} は $2\theta = 2$ 乃至 15° の X 線回折ピーク強度を表し、

I_{60} は $2\theta = 60$ 乃至 64° の X 線回折ピーク強度を表す、

で定義される配向度 (I_o) が 1 以下であることから本発明品とは結晶構造を異にしている。

更にまた、複合金属多塩基性塩の他の例として、下記式 (5)



- 10 -

のリチウムアルミニウム複合水酸化物塩が知られているが、この化合物は二価金属を含有せず、一価金属を含有する点で本発明の複合金属多塩基性塩と相違している。また、仮に一価金属 2 モルが二価金属 1 モルに等価であるとしても、X が CO_3 または SO_3 の場合 ($n = 2$)、前述した式 ii) の q/p が 0.25 に相当するものであり、本発明の複合金属多塩基性塩では、 q/p が 0.3 以上であり、公知のリチウムアルミニウム複合水酸化物塩とも化学的組成を異にしている。

本発明の複合金属多塩基性塩は、次の化学的構造を有するものと考えられる。この化合物では、 $\text{Mg}(\text{OH})_6$ 八面体層の Mg が M^{3+} で同型置換されたものが基本層となり、この基本層間に前記置換による過剰カチオンと釣り合う形で硫酸根等のアニオンが組み込まれたものであって、この基本構造が多数積み重なって層状結晶構造を形成している。

この複合金属多塩基性塩中に存在する硫酸根等のアニオンは、アニオン交換性を有しており、炭酸イオン、有機カルボン酸イオン、リン酸イオン、ケイ酸イオン（縮合ケイ酸イオンを含む）などでイオン交換されうる。

複合金属多塩基性塩中の硫酸根の含有量を Q_0 (ミリ当量 / 100 g) としたとき、 Q_0 は 240 ~ 420 ミリ当量 / 100 g である。

一方、複合金属多塩基性塩を構成する三価金属 M^{3+} としては、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、

- 11 -

C o、N i、G a、Y、R u、R h、I n、S b、L a、
C e、N d、P m、S m、E u、G d、T b、D y、H
o、E r、T m、Y b、L u、O s、I r、A u、B i、
A c、T hなどが挙げられるが、これらの内でもA lが
好適である。

また、複合金属多塩基性塩を構成するアニオンAとし
ては、無機アニオンや有機アニオンが挙げられ、無機ア
ニオンとしては、S、P、A l、S i、N、B、V、M
n、M o、W、C r、T e、S nなどの酸素酸アニオン、
炭酸アニオンなどが挙げられる。

一方、有機アニオンとしては、酢酸、プロピオン酸、
酪酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、オ
レイン酸、リノール酸、アジピン酸、フマール酸、マレ
イン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、シクロヘキサン
カルボン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフ
タル酸などのカルボン酸アニオン；メタンスルホン酸、
トルエンスルホン酸、リグニンスルホン酸、ドデシルベ
ンゼンスルホン酸、などのスルホン酸アニオン；スルフ
ァニル酸、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、
メタニル酸、ベンジルアミンなどの芳香族第一アミン及
びその塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ化
水素酸が挙げられる。

添付図面の図1には、本発明の複合金属多塩基性塩に
ついての赤外線吸収スペクトルが、ハイドロタルサイトの
赤外線吸収スペクトルと対比して示されている。

即ち、図 1 の (A) はアニオンが硫酸イオンからなる A l - M g 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(B) はアニオンが炭酸イオンからなる A l - M g 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(C) はアニオンが 2 水素リン酸イオンからなる A l - M g 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(D) はアニオンが 1 水素リン酸イオンからなる A l - M g 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(E) はアニオンがリン酸イオンからなる A l - M g 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(F) はアニオンがケイ酸イオンからなる A l - M g 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(G) はアニオンがステアリン酸イオンからなる A l - M g 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(H) はアニオンが炭酸イオンからなるハイドロタルサイトの赤外線吸収スペクトルである。

これらの赤外線吸収スペクトルから、本発明の複合金属多塩基性塩は、波数 3 8 0 0 乃至 2 7 0 0 cm^{-1} に水酸基による特性吸収を有すると共に、波数 9 0 0 乃至 1 5 0 0 cm^{-1} に組み込まれたアニオンによる特性吸収を有することが分かる。特に、本発明の複合金属多塩基性塩は波数 2 0 0 0 cm^{-1} 以下の遠赤外域に顕著な吸収ピークを有しており、熱線を吸収する保温剤としての用途に有用であることが理解される。

更に、アニオンがステアリン酸イオンからなる A l -

Mg型複合金属多塩基性塩では、波数3000乃至2800 cm^{-1} にメチレン基による特性吸収、波数1650乃至1500 cm^{-1} にカルボキシラートイオンによる特性吸収も認められる。

本発明の複合金属多塩基性塩(PBS)は、公知のマグアルドレート、ハイドロタルサイトやリチウムアルミニウム複合水酸化物塩とは、全く異なった新規な結晶構造を有する。

添付図面の図2は本発明によるAl-MgタイプのPBSのX線回折像である。

一方、図3、図4は公知のマグアルドレートのX線回折像であり、図5はハイドロタルサイトのX線回折像であり、図6はリチウムアルミニウム複合水酸化物塩のX線回折像である。

本発明による複合金属多塩基性塩で、アニオンが硫酸イオンのものではX線回折($\text{Cu}-\alpha$)において、 $2\theta = 10$ 乃至 12° 、 $2\theta = 20$ 乃至 22° 、 $2\theta = 33$ 乃至 50° 及び $2\theta = 60$ 乃至 64° に実質上4個の回折ピークを有しており、且つ $2\theta = 60$ 乃至 64° は単一のピークで存在する。

これに対して、ハイドロタルサイト(図5)では、 $2\theta = 38$ 乃至 50° の範囲に2個の回折ピークを有しており、更に $2\theta = 60$ 乃至 63° の範囲にも2個の回折ピークを有しており、両者のX線回折像は全く相違している。

- 14 -

また、公知のマグアルドレートは、 $2\theta = 10$ 乃至 12° 、 $2\theta = 22$ 乃至 24° 、 $2\theta = 33$ 乃至 35° 、 $2\theta = 38$ 乃至 40° 、 $2\theta = 45$ 乃至 47° 及び $2\theta = 60$ 乃至 63° に回折ピークを有しており両者のX線回折像は全く相違している。

同様の相違は、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩（図6）の場合にも認められる。

また、図から本発明による複合金属多塩基性塩とマグアルドレートでは $2\theta = 10$ 乃至 12° の（001）面のX線回折像の回折ピークから本発明の複合金属多塩基性塩の方がC軸方向への結晶が発達していることがわかる。更に下記数式（2）

$$I_o = I_{10} / I_{60} \quad \cdots (2)$$

式中、 I_{10} は $2\theta = 2$ 乃至 15° のX線回折ピーク強度を表し、

I_{60} は $2\theta = 60$ 乃至 64° のX線回折ピーク強度を表す、

で定義される配向度（ I_o ）が本発明品の複合金属多塩基性塩は $I_o > 2$ であり、公知のマグアルドレート（ $I_o < 1$ ）とは全く相違している。このことから、本発明品の複合金属多塩基性塩は基本層からなる一次粒子がAB軸方向に広がる大きい粒子を持つ。これにより本発明品の方が樹脂中への分散性が良く、配合した樹脂の透明性、塩素捕捉性、耐酸性、耐熱性を顕著に高めると考えられる。

本発明の複合金属多塩基性塩は、更に図7から明らか

なとおり、積層不整という X 線回折学的な微細構造上の特徴を有している。

即ち、本発明の複合金属多塩基性塩では、 $2\theta = 33$ 乃至 50° の回折ピークが非対称ピークとなっていることが明らかである。

即ち、このピークは挟角側 (2θ の小さい側) では立ち上がりが比較的急で、広角側 (2θ の大きい側) では傾斜のゆるやかな非対称のピークとなっていることが了解される。この非対称ピーク構造は、上述した $2\theta = 33$ 乃至 50° のピークにおいて特に顕著であるが、他に $2\theta = 60$ 乃至 64° のピークにおいても程度は小さいものの同様に認められる。

本明細書において、積層不整指数 (I_s) は、次のように定義される。即ち、後述する実施例記載の方法で、図 7 に示すような X 線回折チャートを得る。この $2\theta = 33$ 乃至 50° のピークについて、ピークの挟角側最大傾斜ピーク接線 a と広角側最大傾斜ピーク接線 b を引き、接線 a と接線 b の交点から垂線 c を引く。次いで接線 a と垂線 c との角度 θ_1 、接線 b と垂線 c との角度 θ_2 を求める。これらの角度から、前記式 (2) により、積層不整指数 (I_s) が求められる。

この積層不整指数 (I_s) は、完全に対称なピークである場合には、1.0 であり、立ち上がり角度に比して立ち下がり角度が大きくなる方が大きな値をとるようになる。一方、同様に公知のマグアルドレートの積層不整

- 16 -

指数 (I s) を求めると 1 . 3 6 であり $2 \theta = 33$ 乃至 35° の回折ピークが対称ピークとなっている。

この積層不整指数 (I s) の意味するところは、次のものと思われる。即ち、本発明の P B S では、 M^{3+} 、 Mg 、 (OH) の基本層が積み重なった層状結晶構造を有することは既に指摘したところであるが、各基本層のサイズ (長さや面積) が一様でなく、その分布が広い範囲にわたっており、また、基本層にねじれや湾曲などを生じて、非平面構造となっていると信じられる。

このため、本発明による P B S では、アニオンのイオン交換が容易であり、イオン交換容量が大きいと共に、イオン交換速度も大きく、これを例えば塩素イオン捕捉用の樹脂配合剤として用いた場合、その能力に優れているという利点が達成されるものである。

本発明の複合金属多塩基性塩は、室温から $200^\circ C$ の温度に加熱したときの重量減少率が 15 重量 % 以下、特に 5 重量 % 以下であり、樹脂中に配合したとき、樹脂の加工温度で発泡を生じることがないという顕著な利点をも有している。ハイドロタルサイトの欠点として、樹脂の加工温度で水分の離脱に伴う発泡の問題が指摘されている。本発明の複合金属多塩基性塩では、この問題が解消されている。

図 8 は、本発明の複合金属多塩基性塩及びハイドロタルサイトについての示差熱分析 (D T A) の結果を示している。ハイドロタルサイトの場合、温度 190 乃至 2

40℃の範囲に水分の揮発に基づく極めて大きな吸熱ピークが認められるのに対して、PBSではこのような大きな吸熱ピークは認められず、耐発泡性に優れていることを示している。

本発明の複合金属多塩基性塩は、交換されるアニオン種により表面積等が大きく変化し、例えばアニオンが硫酸イオンから成る場合は小さい比表面積と小さい細孔容積とを有している。この場合、本発明のPBSのBET比表面積は $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に 0.3 乃至 $10\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、一方、細孔径 17 乃至 3000 オングストロームについてCI法で求めた細孔容積は 0.0005 乃至 0.05 ml/g 、特に 0.02 乃至 0.035 ml/g の範囲にある。一方アニオンがケイ酸イオンである場合は大きい比表面積と大きい細孔容積を有しており、例えば実施例10の場合、BET比表面積は約 $147\text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔径 17 乃至 3000 オングストロームについてCI法で求めた細孔容積は約 0.425 ml/g であった。

本発明の複合金属多塩基性塩は、レーザ回折法で測定して、一般に 0.1 乃至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、特に 2 乃至 $10\text{ }\mu\text{m}$ の体積基準中位径(D_{50})を有する。

図9は、アニオンが硫酸イオンからなるAl-Mg型複合金属多塩基性塩の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真であり、図10はアニオンがステアリン酸イオンからなるAl-Mg型複合金属多塩基性塩の粒子構造を示

す走査型電子顕微鏡写真である。

これらの写真から、Al-Mg型のものでは、1次粒子がハニカム型或いは軽石型の内部構造をしており、しかもこれらの1次粒子がアグロメレートして2次粒子を形成しているという興味のある事実が明らかとなる。

ひだ状薄片組織を有するハニカム型或いは軽石型の内部構造にもかかわらず、前記測定で小さい細孔容積を示すのは、形成されている孔が前述した細孔径よりもかなり大きい径を有するためと考えられる。

更に、図9と図10とを対比すると、ステアリン酸型のものでは、1次粒子がステアリン酸の導入によりかなり肥大化しているという事実も明らかとなる。

[製造方法]

本発明によれば、三価金属の水可溶性塩と、マグネシウムの酸化物、水酸化物或いは水可溶性塩とを、反応終了時のpHが6.0乃至9.0となる条件下で、且つ50℃以上、好ましくは80℃以上の温度で反応させ、必要により酸或いは酸の可溶性塩の存在下にイオン交換することにより、複合金属多塩基性塩を製造する。

Alなどの三価金属の水可溶性塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩などの水可溶性塩であれば、何れをも使用しうるが、本発明では合成の容易さの点から、複合金属多塩基性塩を硫酸塩の形で合成するのが望ましく、この点から、硫酸塩の形で用いるのがもっとも望ましい。

Mgの二価金属の原料としては、酸化物、水酸化物或

- 19 -

いは水溶性塩の何れも使用できるが、酸化物、例えば酸化マグネシウムや、水酸化物、例えば水酸化マグネシウムを用いるのが合成上もっとも便利である。勿論、本発明においては、二価金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩などの水可溶性塩を用いても、反応系の pH を上記の範囲に制御することにより、複合金属多塩基性塩の合成を行うことが可能である。

本発明では、上記各原料を、反応終了時の pH が 6.0 乃至 9.0、特に 6.5 乃至 8.0 の範囲となり、且つ反応温度を 50℃ 以上、特に 80 乃至 180℃ の範囲に維持して、反応を行うことが重要である。

反応系の pH が上記範囲外では、複合金属多塩基性塩の生成が困難となる傾向がある。即ち、この複合金属多塩基性塩では、水酸基とアニオン性基との両方を結合して有することが特徴であるが、pH が上記範囲を上回るとアニオン性基の導入が困難となり、pH が上記範囲を下回ると水酸基の導入が困難となる傾向がある。

一方、反応温度が上記範囲を下回るとやはり複合金属多塩基性塩の合成が困難となる傾向がある。

三価金属化合物と、マグネシウム金属化合物との反応混合比は、前記一般式 (1) の組成比が満足されるように定める。一般に、原料における Mg / M^{3+} の仕込みモル比よりも生成物における Mg / M^{3+} のモル比は小さくなる傾向がある。

添付図面の図 11 は、Al-Mg 型複合金属多塩基性

塩に関して、原料における Mg / M^{3+} の仕込みモル比と、生成物における Mg / M^{3+} のモル比との関係を示しており、両者の関係はほぼ直線関係にあつて、仕込みモル比を決めることにより最終生成物の Mg / M^{3+} のモル比を定めうるということが理解される。

Mg 原料として $Mg(OH)_2$ 、 M^{3+} 原料として $Al_2(SO_4)_3$ を用いた場合、 Mg / M^{3+} の仕込みモル比は、1.3 乃至 3.5、特に 1.6 乃至 3.1 の範囲にあることが望ましい。

また、原料における Mg / M^{3+} の仕込みモル比並びに生成物における Mg / M^{3+} のモル比と、生成物における A / M^{3+} のモル比にも一定の関係があり、一般に Mg / M^{3+} のモル比が増大すると生成物における A / M^{3+} のモル比が増大する傾向がある。

図 12 は、上記の両者の関係を示しており、 Mg / Al のモル比の増大に伴って、生成物における SO_3 / Al のモル比が単調に増大することを示している。この現象は次のように考えられる。

即ち、本発明の P B S は、 $Mg(OH)_2$ 八面体層の Mg が M^{3+} で同型置換されたものが基本層となり、この基本層間に前記置換による過剰カチオンと釣り合う形で硫酸根等のアニオンが組み込まれたものであることは、既に指摘したとおりであるが、この過剰カチオンと釣り合う形で硫酸根が全て組み込まれると、 SO_3 / Al のモル比は 0.5 になることになる。図 12 の事実は、 Al のモル比が小さい状態では、この理想的状態がほぼ

成り立つが、Alのモル比が大きくなると、硫酸根の組み込みの程度は少なくなり、水酸基との結合が多くなることを示している。

図13は、Al-Mg複合金属多塩基性塩について、原料の仕込みモル比Mg/Alを変化させた場合の生成物のX線回折像を示している。これらの結果は、Mg/Alのモル比が1.8乃至3.0の範囲で本発明の結晶構造のものが安定に生成することを示している。

本発明の複合金属多塩基性塩の合成に当たって、両原料の混合順序などには格別の制限はなく、例えば、三価金属塩類の水溶液にマグネシウム金属の酸化物、水酸化物のスラリーや水溶性塩類の溶液を添加してもよく、また逆に二価金属の酸化物、水酸化物のスラリーや水溶性塩類の溶液に三価金属塩類の水溶液を添加してもよく、またこれらを同時に添加してもよい。

反応は、反応混合物を攪拌下に前述した温度で、2乃至72時間程度維持することにより完了させることができる。一般に必要ないが、加圧容器を使用して、水熱条件下に反応を行うこともできる。

反応生成物は、水洗し、濾過などの固液分離操作を行った後、60乃至150℃で乾燥し、必要により更に150乃至230℃で熱処理して製品とすることができる。

本発明の複合金属多塩基性塩では、イオン交換法により、種々のアニオンを導入することができる。このアニ

オン交換に付する原料複合金属多塩基性塩としては、硫酸型の複合金属多塩基性塩が好ましい。

イオン交換に付するアニオンとしては、前述したアニオン類のナトリウム塩などのアルカリ金属塩が使用される。例えば、炭酸根の導入には、重曹、炭酸ナトリウムなどが使用され、有機酸アニオンの導入には、カルボン酸ナトリウム、スルホン酸ナトリウムが使用され、リン酸根の導入には、リン酸ナトリウム、リン酸 1 水素ナトリウム、リン酸 2 水素ナトリウムなどが使用され、ケイ酸根の導入には珪酸ナトリウムなどが使用されるが、勿論この例に限定されない。

イオン交換によるアニオンの導入は、粉末或いはウエットケーキの形の硫酸型の複合金属多塩基性塩と前述したアニオンの塩の水溶液とを、0 乃至 100℃の温度で、一様に接触させればよく、一般にイオン交換処理は、5 分乃至 3 時間程度の接触で完了する。

得られた製品は、濾過、水洗、乾燥し、必要により粉碎、分級することにより製品となる。

本発明の複合金属多塩基性塩は、そのまま樹脂用配合剤、アニオン交換体、保温剤などとして使用し得るが、必要に応じ有機及び無機の助剤により被覆などの後処理を行って各種用途に供することができる。

このような有機の助剤としては、例えば次のものが挙げられる。

ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等のカルシウ

ム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、バリウム塩等の金属石鹼、シラン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、各種ワックス類、未変性乃至変性の各種樹脂（例えばロジン、石油樹脂等）等のコーティング剤で表面処理して、各種用途に使用することができる。

これらのコーティング剤は、P B S 当たり 0.5 乃至 10 重量%、特に 1 乃至 5 重量%の量で用いるのがよい。

また、無機系助剤としては、エアロジル、疎水処理エアロジル等の微粒子シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム等のケイ酸塩、カルシア、マグネシア、チタニア等の金属酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩、A 型、P 型等の合成ゼオライト及びその酸処理物又はその金属イオン交換物から成る定形粒子を、P B S にブレンド乃至マブシして使用することもできる。

これらの無機系助剤は、P B S 当たり 0.01 乃至 200 重量%、特に 0.1 乃至 100 重量%の量で用いるのがよい。

また添加助剤として尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、5-ヒドロキシプロピレン尿素、5-メトキシプロピレン尿素、5-メチルプロピレン尿素、パラバン酸、4,5-ジメトキシエチレン尿素、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ジシアンジアミド、2-ヒドロゾベンゾチアゾール、過マンガン酸カリウム、塩化ベンザル

- 24 -

コニウム、ヨードホール、ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、硫酸アルミニウム硫酸ヒドラジン複塩、有機・無機抗菌剤（ヨードホールや銀交換ゼオライト）、光触媒（酸化チタン等）等をブレンドして使用することができる。

[用途]

本発明のPBSは、前述した優れた特性を有し、これらの特性を利用して、樹脂用配合剤、イオン（アニオン）交換体、保温剤、化粧品基材、消臭・抗菌剤、難燃剤、紫外線吸収剤、ナノコンポジット原料などの用途に用いることができる。

本発明の複合金属多塩基性塩は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂或いは各種ゴムなどに対する配合剤として有用である。

即ち、本発明の複合金属多塩基性塩は、樹脂の加工温度で水分の離脱に伴う発泡を生じることがなく、樹脂への配合が容易であり、樹脂に対して熱安定化作用のある成分、即ち、マグネシウム金属や三価金属成分更には水酸基を含有しており、熱安定性に優れている。更に、この複合金属多塩基性塩はアニオン交換性を有しており、塩素イオンなどの捕捉性に優れている。更に、この複合金属多塩基性塩は遠赤外線に対して吸収性を有しており、保温性にも優れている。

かくして、本発明の複合金属多塩基性塩は、熱安定剤、ハロゲンキャッチャー、保温剤、アンチブロッキング剤などとして樹脂中に配合することができる。

本発明の複合金属多塩基性塩を配合する熱可塑性樹脂としては、オレフィン系樹脂が好適なものであり、特に低ー、中ー或いは高ー密度のポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、あるいはこれらのエチレン乃至 α -オレフィンとの共重合体であるポリプロピレン系重合体、線状低密度ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリブテンー1、エチレンーブテンー1共重合体、プロピレンーブテンー1共重合体、エチレンープロピレンーブテンー1共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、エチレンーアクリル酸エステル共重合体等が挙げられ、これらは単独でも或いは2種以上のブレンド物の形で使用できる。

勿論、本発明の樹脂配合剤は、それ自体公知の他の樹脂フィルムや繊維更には他の樹脂成形品にも配合することができ、例えばナイロン6、ナイロン6ー6、ナイロン6ー10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、塩化ビニール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂等に配合することもできる。

樹脂配合剤としての用途の場合、上記複合金属多塩基性塩を、熱可塑性樹脂100重量部当たり、0.01乃至200重量部、特に0.1乃至100重量部の量で用

いるのがよい。

勿論、本発明の複合金属多塩基性塩は、改質用樹脂配合剤として、上記熱可塑性樹脂や、各種ゴム、或いは熱硬化性樹脂に配合することができる。

ゴム用のエラストマー重合体としては、例えばニトリル−ブタジエンゴム（NBR）、スチレン−ブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（PI）、ブチルゴム、天然ゴム、エチレン−プロピレンゴム（EPR）、エチレン−プロピレン−ジエンゴム（EPDM）、ポリウレタン、シリコーンゴム、アクリルゴム等；熱可塑性エラストマー、例えばスチレン−ブタジエン−スチレンブロック共重合体、スチレン−イソプレン−スチレンブロック共重合体、水素化スチレン−ブタジエン−スチレンブロック共重合体、水素化スチレン−イソプレン−スチレンブロック共重合体、部分架橋オレフィン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール−ホルムアルデヒド樹脂、フラーン−ホルムアルデヒド樹脂、キシレン−ホルムアルデヒド樹脂、ケトン−ホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン−ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、或いはこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

- 27 -

このような用途の場合、上記熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂或いはエラストマー 100 重量部当たり、0.01 乃至 200 重量部、特に 0.1 乃至 100 重量部の量で配合することができる。

実 施 例

本発明を次の例で説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

尚、各試験方法は下記の方法に従って行った。

(1) X線回折測定試験

理学電機（株）製のRAD-IBシステムを用いて、Cu-K α にて測定した。

ターゲット	Cu
フィルター	湾曲結晶グラファイト
	モノクロメーター
検出器	SC
電圧	35KV
電流	15mA
カウントフルスケール	8000cps
スムージングポイント	25
走査速度	2°/min
ステップサンプリング	0.033°
スリット	DS 1° RS 0.30mm SS 1°
照角	6°

- 28 -

(2) 赤外線吸収スペクトル分析試験

日本分光(株)製のFT/IR-610赤外線吸収スペクトル分析装置を用いて測定を行った。

(3) 示差熱分析試験

理学(株)製TAS-100-TG8110を用いて測定した。測定条件としては、標準物質 α - Al_2O_3 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、空気雰囲気、 20 乃至 320°C 迄の範囲での熱分析を行なった。

(4) 走査型電子顕微鏡観察

日立(株)製走査電子顕微鏡S-570を用いて観察した。

(5) 比表面積・細孔容積

島津製作所製ASAP-2010で N_2 を用いて測定した。

(6) 平均粒子径

コールター製LS-230を用いて測定した。

(実施例1)

水酸化マグネシウム($\text{MgO}=64.2\%$) 94.57gにイオン交換水を加え400mLとし、攪拌、分散させ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ スラリーを調製した。

硫酸バンド($\text{Al}_2\text{O}_3=7.68\%$, $\text{SO}_3=18.1\%$) 400gを1000mLビーカーに入れ攪拌しながら、室温下にて前記 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ スラリーを徐々に注加した後、1500mLまでメスアップした。その後、 90°C まで加温し、5時間反応を行った。

反応終了後、ろ過、3000mLの温水で洗浄を行い、110

- 29 -

℃にて乾燥，粉碎を行い白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった、その他性状を表1に示す。

A l 1.00 M g 1.23 (O H) 4.71 (S O ₄) 0.37 · 1.6 H ₂ O

2 θ	相 対 強 度
1 0 . 3 0 °	1 0 0 %
2 2 . 4 0 °	5 5 %
3 7 . 1 0 °	4 0 %
6 3 . 2 0 °	2 7 %

(実 施 例 2)

1000mL ビーカーに水酸化マグネシウム (MgO=64.2%) 87.01g とイオン交換水を加え 400mL とし，攪拌，分散させ Mg (OH)₂スラリーを調製した。

この Mg (OH)₂スラリーに室温下にて硫酸バンド (Al₂O₃=7.68%，SO₃=18.1%) 400g を攪拌しながら徐々に注加した後，900mL までメスアップした。その後，90℃まで加温し，10時間反応を行った。

反応終了後，ろ過，1800mL の温水で洗浄を行い，110℃にて乾燥，粉碎を行い白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった、その他性状を表1に示す。

A l 1.00 M g 1.23 (O H) 4.50 (S O ₄) 0.35 · 1.6 H ₂ O

2 θ	相 対 強 度
1 0 . 3 0 °	1 0 0 %
2 0 . 3 3 °	5 4 %

- 30 -

3 5 . 3 3 °	1 9 %
6 1 . 1 3 °	2 4 %

(実施例 3)

2000mL ビーカーに水酸化マグネシウム ($\text{MgO}=64.2\%$) 170.23g とイオン交換水を加え 750mL とし、攪拌、分散させ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ スラリーを調製した。

この $\text{Mg}(\text{OH})_2$ スラリーに室温下にて硫酸バンド ($\text{Al}_2\text{O}_3=7.68\%$, $\text{SO}_3=18.1\%$) 720g を攪拌しながら徐々に注加した後、1500mL までメスアップした。その後、90℃まで加温し、15時間反応を行った。

反応終了後、ろ過、3000mL の温水で洗浄を行い、110℃にて乾燥、粉碎を行い白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった、その他性状を表 1 に示す。

A l 1.00 M g 1.29 (O H) 4.81 (S O ₄) 0.39 · 1.5 H ₂ O

2 θ	相 対 強 度
1 0 . 1 7 °	1 0 0 %
2 0 . 2 1 °	6 6 %
3 5 . 8 5 °	2 3 %
6 1 . 3 3 °	2 9 %

この多塩基性塩 EX-3 の BET 比表面積は 4.15 m²/g、細孔容積は 0.032 cc/g であった。この多塩基性塩 EX-3 の X 線回折像を図 2 に、走査型電子顕微鏡写真を図 9 に示した。

(実施例 4)

- 31 -

500mL のビーカーに NaHCO_3 (純度 99%) を 3.80 g とり、イオン交換水を加え 100mL の NaHCO_3 溶液を調製した。

別に、実施例 3 で得られた白色微粉末 10 g を 200 mL のイオン交換水に分散し、これを上記 NaHCO_3 溶液に注加、90℃で 2 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、ろ過、温水洗を行い、110℃で 12 時間乾燥、粉碎を行い、白色微粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった、その他性状を表 1 に示す。

A 1 1.00 M g 1.30 (OH) 4.81 (SO₄) 0.11 (CO₃) 0.28
・ 1.7 H₂O

2 θ	相 対 強 度
11.67°	100%
23.47°	33%
35.03°	31%
39.50°	12%
46.67°	9%
61.27°	29%

(実施例 5)

500mL ビーカーを用い、300mL のイオン交換水にステアリン酸ナトリウム 17.91g を添加し、80℃で加熱攪拌を行い、ステアリン酸ナトリウム溶液を調製した。

別に、1000mL ビーカーに水酸化マグネシウム (MgO=64.2%) 87.01g とイオン交換水を加え 400mL とし、攪拌、分散さ

- 32 -

せ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ スラリーを調製し、この $\text{Mg}(\text{OH})_2$ スラリーに室温下にて硫酸バンド ($\text{Al}_2\text{O}_3=7.68\%$, $\text{SO}_3=18.1\%$) 400g を攪拌しながら徐々に注加した後、900mL までメスアップした。その後、90℃まで加温し、10時間反応を行い、反応終了後、ろ過、1800mL の温水で洗浄を行い、110℃にて乾燥、粉碎を行い白色粉末を得た。この白色微粉末 10g を 200mL のイオン交換水に分散し、これを上記ステアリン酸ナトリウム溶液に注加、90℃で2時間加熱攪拌を行った。反応終了後、ろ過、熱水 1000mL で洗浄した後、送風乾燥機で 110℃×1晩乾燥した。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった、その他性状を表 1 に示す。

A 1 1.00 M g 1.10 (O H) 4.50 (C₁₈H₃₅O₂) 0.35 · 0.8 H₂O

2 θ	相 対 強 度
2 . 2 6 °	2 3 %
5 . 2 0 °	5 3 %
8 . 3 4 °	1 2 %
2 1 . 1 4 °	1 0 0 %
3 5 . 4 8 °	1 3 %
6 1 . 4 6 °	9 %

(実施例 6)

500mL ビーカーを用い、NaOH 1.87g を 300mL のイオン交換水に溶解した。そこにステアリン酸 12.74g を添加し、80℃で加熱攪拌を行い、ステアリン酸ナトリウム溶液を調

製した。

別に、実施例 3 の方法で得た洗浄後の反応終了品 33.33 g (固形分 30%) を 200 ml のイオン交換水に分散し、これを上記ステアリン酸ナトリウム溶液に注加、90℃で 2 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、ろ過、熱水 1000mL で洗浄した後、送風乾燥機で 110℃× 1 晩乾燥した。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった、その他性状を表 1 に示す。

A 1 1.00 M g 1.29 (OH) 4.81 (C₁₈H₃₅O₂) 0.39 · 0.7 H₂O

2 θ	相 対 強 度
2 . 2 6 °	2 0 %
5 . 0 3 °	4 4 %
8 . 1 7 °	5 %
2 1 . 2 7 °	1 0 0 %
3 5 . 4 3 °	1 5 %
6 1 . 2 0 °	1 2 %

この多塩基性塩の示差熱分析 (DTA) の結果を図 8 に、走査型電子顕微鏡写真を図 10 に示した。

(実施例 7)

500mL のビーカーに Na₂HPO₄ · 12 H₂O (純度 99%) を 10.9 g とり、イオン交換水を加え 250mL の Na₂HPO₄ 溶液を調製した。

実施例 3 で得られた白色微粉末 10 g を上記 Na₂HPO₄ 溶

- 34 -

液に添加後 300mL にメスアップし、90℃で2時間加熱攪拌を行った。反応終了後、ろ過、温水 1000mL で洗浄した後、110℃で12時間乾燥、粉碎を行い、白色微粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった、その他性状を表1に示す。

A l 1.00 M g 1.32 (O H) 5.18 (H P O ₄) 0.23 · 1.7 H ₂ O

2 θ	相 対 強 度
1 1 . 2 7 °	1 0 0 %
2 1 . 9 8 °	4 2 %
3 5 . 8 5 °	3 7 %
6 1 . 7 0 °	3 8 %

(実 施 例 8)

N a ₂ H P O ₄ · 1 2 H ₂ O を N a H ₂ P O ₄ · 2 H ₂ O (純度 99 %) 9.53 g とした以外は実施例 7 と同様の操作で白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった、その他性状を表1に示す。

A l 1.00 M g 1.25 (O H) 5.14 (H ₂ P O ₄) 0.36 · 1.9 H ₂ O

2 θ	相 対 強 度
1 0 . 1 3 °	7 5 %
2 1 . 3 0 °	1 0 0 %
3 6 . 3 0 °	3 8 %
6 1 . 6 6 °	5 1 %

- 35 -

(実施例 9)

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (純度 99%) 7.74 g とした以外は実施例 7 と同様の操作で白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった、その他性状を表 1 に示す。

A l	1.00 M g	1.57 (O H)	5.49 (P O ₄)	0.22 · 1.7 H ₂ O
	2 θ		相 対 強 度	
1	1 . 7 1 °		1 0 0 %	
2	3 . 2 4 °		3 4 %	
3	5 . 5 5 °		3 2 %	
6	1 . 3 0 °		3 3 %	

(実施例 10)

500mL のビーカーに 3 号珪酸ナトリウム水溶液 ($\text{SiO}_2 = 22.0\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} = 7.08\%$) を 25.0 g とり、イオン交換水を加え 200mL の珪酸ナトリウム水溶液を調製した。

別に、実施例 3 の方法で得た洗浄後の反応終了品 33.33 g (固形分 30%) を 1 0 0 m l のイオン交換水に分散し、これを上記珪酸ナトリウム溶液に注加、5 0 °C で 2 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、ろ過、温水洗を行い、1 1 0 °C で 1 2 時間乾燥、粉碎を行い、白色微粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった、その他性状を表 1 に示す。

A l	1.00 M g	1.30 (O H)	4.81 (S O ₄)	0.06 (S i ₃ O ₇)
-----	----------	------------	--------------------------	---

- 36 -

0.34 · 1.3 H₂O

2 θ	相 对 强 度
8 . 0 3 °	3 1 %
1 4 . 5 7 °	3 0 %
2 2 . 6 0 °	1 0 0 %
3 5 . 5 3 °	4 6 %
6 1 . 3 7 °	5 0 %

【 表 1 】

実施例	積層不整指数: I_s	配向度: I_o	比表面積(m^2/g)	細孔容積(ml/g)	平均粒子径(μm)	q/p	$y/q+p$	$p+q/z$
1	2.53	3.68	1.07	0.0042	4.1	0.47	2.40	7.35
2	7.85	4.15	3.40	0.0231	6.0	1.82	2.04	6.41
3	5.51	3.42	4.15	0.0318		1.29	2.10	5.87
4	1.71	—				1.30	2.09	5.90
5	5.38	—				1.10	2.14	6.29
6	3.22	—				1.29	2.10	5.87
7	5.41	—				1.32	2.23	10.09
8	2.72	—				1.25	2.28	6.25
9	6.74	—				1.57	2.14	11.68
10	1.53	—	146	0.425		1.30	2.09	5.75
比較例								
1	1.36	0.57				—	—	—
2	—	—						
3	—	—				0.25	2.00	

* p,q,y,z は $M_p^{3p}M_q(OH)_y(A)_z \cdot nH_2O$ の指数を示す

(比較例 1)

マグアルドレートの合成

活性水酸化アルミニウムペースト ($\text{Al}_2\text{O}_3=1.50\%$) 1112.4g に硫酸バンド ($\text{Al}_2\text{O}_3=7.68\%$, $\text{SO}_3=18.1\%$) 100.34g を加えた後、強攪拌しながら水酸化マグネシウム ($\text{MgO}=64.2\%$) 60.00g を添加し 24 時間静置反応を行った。

反応終了後のペーストを 110 °C にて乾燥，粉砕を行い白色粉末を得た。

得られた微粉末は X 線回折測定より特許公告公報平 2-58210 に示されるマグアルドレートと水酸化アルミニウム（ギブサイト）の混合物であり、マグアルドレートのみを得ることはできなかった。

特許公告公報平 2-58210 に示されるマグアルドレートの X 線回折像を図 3、U S P 参照標準マグアルドレートの X 線回折像を図 4 に示す。この図には角度のスケールが示されていないため、角度は Journal of Pharmaceutical Science Vol.6 p.325 (1978) の値を参考にした。

2 θ	相 対 強 度
1 1 . 4 2 °	5 7 %
2 3 . 2 2 °	4 4 %
3 4 . 9 1 °	7 8 %
3 9 . 1 6 °	3 0 %
4 6 . 0 7 °	3 7 %
6 0 . 9 5 °	1 0 0 %
6 2 . 3 2 °	8 5 %

- 39 -

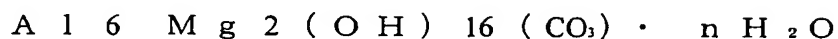
(比較例 2)

ハイドロタルサイトの合成

Mg(OH)₂ (MgO=64.2%) 121.21g と Al(OH)₃ (純度 99%) 76.06g, 及び Na₂CO₃ (純度 99%) 103.35g にイオン交換水を加え 4000mL とし, 攪拌, 混合したスラリーを 170 °C で 24 時間水熱反応を行った。

反応終了後, ろ過, 6000mL の温水で洗浄を行い, 110 °C にて乾燥, 粉碎を行い白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。



2 θ	相 対 強 度
11.63°	100%
23.38°	42%
34.79°	21%
39.35°	16%
46.81°	17%
60.59°	6%
61.96°	7%

ハイドロタルサイトの X 線回折像を図 5 に示した。

(比較例 3)

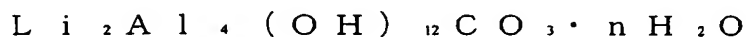
リチウムアルミニウム複合水酸化物塩の合成

水酸化ナトリウム (NaOH 含量が 96%) 25.00g と炭酸ナトリウム (Na₂CO₃ 含量 99.7%) 7.44g とを攪拌下蒸留水 2 リットルに加えて、これを 4

- 40 -

0℃に加温する。次いで、この溶液にAl/Liのモル比が2.0に成るように塩化リチウム(Li₂Oとして52.90%)4.33gと塩化アルミニウム(Al₂O₃として20.48%)49.78gを蒸留水500mlに加えて調製した水溶液を徐々に注下した。更に攪拌下90℃の温度で20時間反応を行った。得られた反応懸濁液を濾過水洗後70℃にて乾燥させ、次いで小型サンプルミルにて粉碎し、白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。



2θ	相対強度
11.77°	100%
20.20°	11%
23.61°	59%
36.07°	29%
40.63°	14%
48.03°	18%
63.24°	11%
64.54°	9%

リチウムアルミニウム複合水酸化物塩のX線回折像を図6に示した。

本発明によれば、金属成分として三価金属及びマグネシウムを含有し、新規な結晶構造を有する複合金属多塩基性塩及びその製造方法を提供でき、更には、アニオン

- 41 -

交換性を有し、それ自体アニオン交換体として有用であると共に、アニオン交換により用途に適したアニオンの導入が可能であり、広範な用途を有する複合金属多塩基性塩及びその製造方法を提供できた。

- 42 -

請 求 の 範 囲

1. 下 記 一 般 式 (1)



式中、 M^{3+} は三価金属を表し、

Aは無機または有機のアニオンを表し、

p、q、y及びzは下記式

$3p + 2q - y - mz = 0$ (式中mはアニオンAの価数であり)、

$0.3 \leq q/p \leq 2.5$

$1.5 \leq y/(p+q) \leq 3.0$ 、

及び

$4.0 \leq (p+q)/z \leq 20.0$

を満足する数であり、

nは7以下の数である、

で表される化学組成を有し、X線回折 ($Cu - \alpha$) において、 $2\theta = 2$ 乃至 15° 、 $2\theta = 19.5$ 乃至 24° 及び $2\theta = 33$ 乃至 50° に回折ピークを有し、且つ $2\theta = 60$ 乃至 64° には単一のピークが存在し、且つ下記数式 (2)

$$I_0 = I_{10} / I_{60} \quad \cdots (2)$$

式中、 I_{10} は $2\theta = 2$ 乃至 15° のX線回折ピーク強度を表し、 I_{60} は $2\theta = 60$ 乃至 64° のX線回折ピーク強度を表す、

で定義される配向度 (I₀) が 1.5 以上であることを特徴とする複合金属多塩基性塩。

2. 前記 $2\theta = 33$ 乃至 50° の X 線回折 (Cu- α) ピークが単一のピークからなることを特徴とする請求項 1 に記載の複合金属多塩基性塩。

3. 前記式中、三価金属 (M^{3+}) がアルミニウムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の複合金属多塩基性塩。

4. 前記式中、アニオン (A) が硫酸イオンであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

5. 前記式中、アニオン (A) が炭酸イオンであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

6. 前記式中、アニオン (A) が有機カルボン酸イオンであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

7. 前記式中、アニオン (A) がリン酸イオンであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

8. 前記式中、アニオン (A) がケイ酸イオンであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

9. 走査型電子顕微鏡写真において、前記多塩基性塩がひだ状薄片組織を有することを特徴とする請求項 1 乃

至 8 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

1.0. 下記数式 (3)

$$I_s = \tan \theta_2 / \tan \theta_1 \quad \dots (3)$$

式中、 θ_1 は一定の面間隔の X 線回折ピークにおけるピーク垂線と狭角側ピーク接線とがなす角度を表し、 θ_2 は該ピークにおけるピーク垂線と広角側ピーク接線とがなす角度を表す、

で定義される積層不整指数 (I_s) が $2\theta = 33$ 乃至 50° のピークにおいて 1.5 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

1.1. 三価金属の水可溶性塩とマグネシウムの酸化物、水酸化物或いは水可溶性塩とを、pH 6.0 乃至 9.0 の条件下で、且つ 50°C 以上の温度で反応させ、必要により酸或いは酸の可溶性塩の存在下にイオン交換することとを特徴とする複合金属多塩基酸塩の製造方法。

1.2. 請求項 1 乃至 1.0 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩から成る樹脂配合剤。

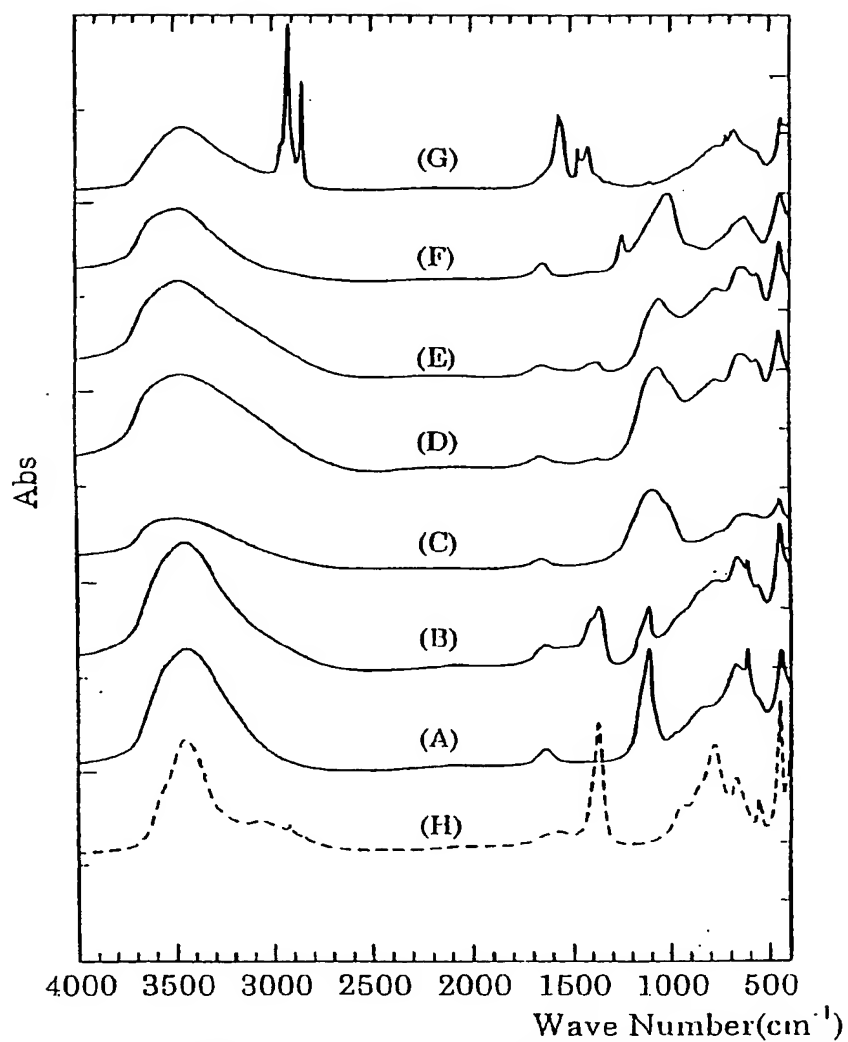
1.3. 請求項 1 乃至 1.0 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩から成る保温剤。

1.4. 請求項 1 乃至 1.0 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩から成るアニオン交換体。

1.5. 複合金属多塩基性塩のアニオンが硫酸イオンである請求項 1.4 記載のアニオン交換体。

1 / 1 3

第 1 図

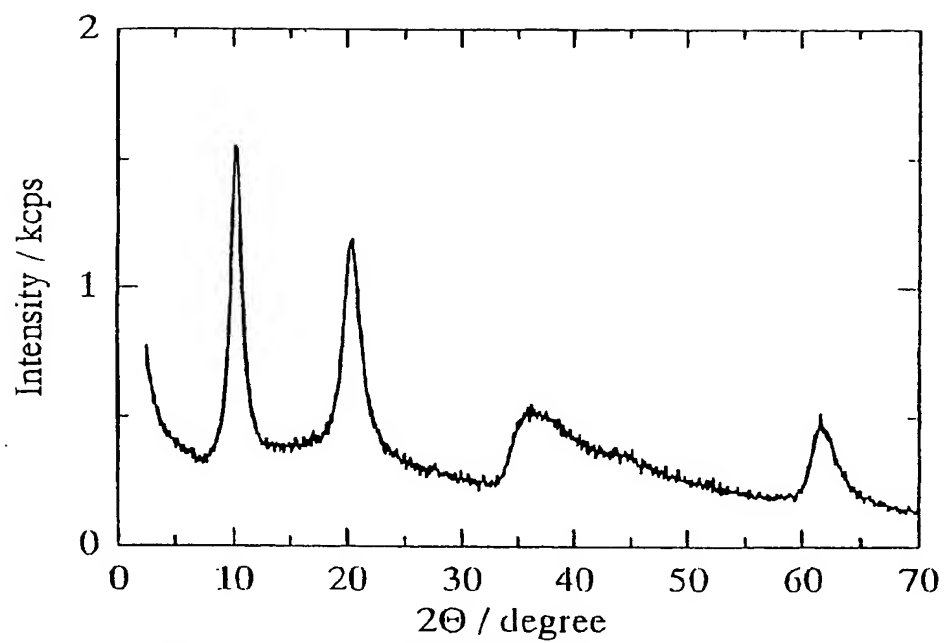


PBS seriesのアニオン交換品のIR spectrum

- (A) anion= SO_4^{2-} (base)
- (B) anion= CO_3^{2-}
- (C) anion= H_2PO_4^-
- (D) anion= HPO_4^{2-}
- (E) anion= PO_4^{3-}
- (F) anion= $\text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$
- (G) anion=stearate ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}$)
- (H) Hydrotalcite

2 / 1 3

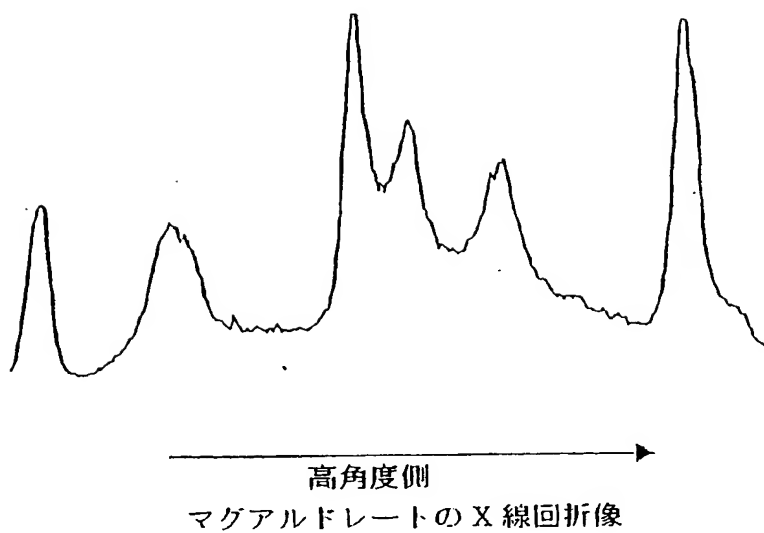
第 2 図



複合金属多塩基性塩PBS（実施例3）のX線回折像

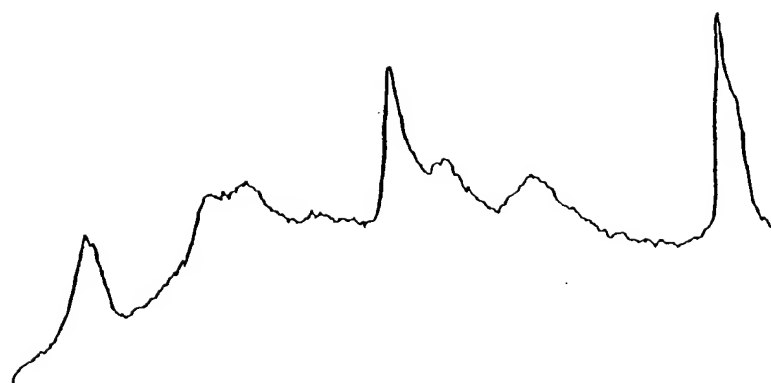
3 / 1 3

第 3 図



4 / 1 3

第 4 図

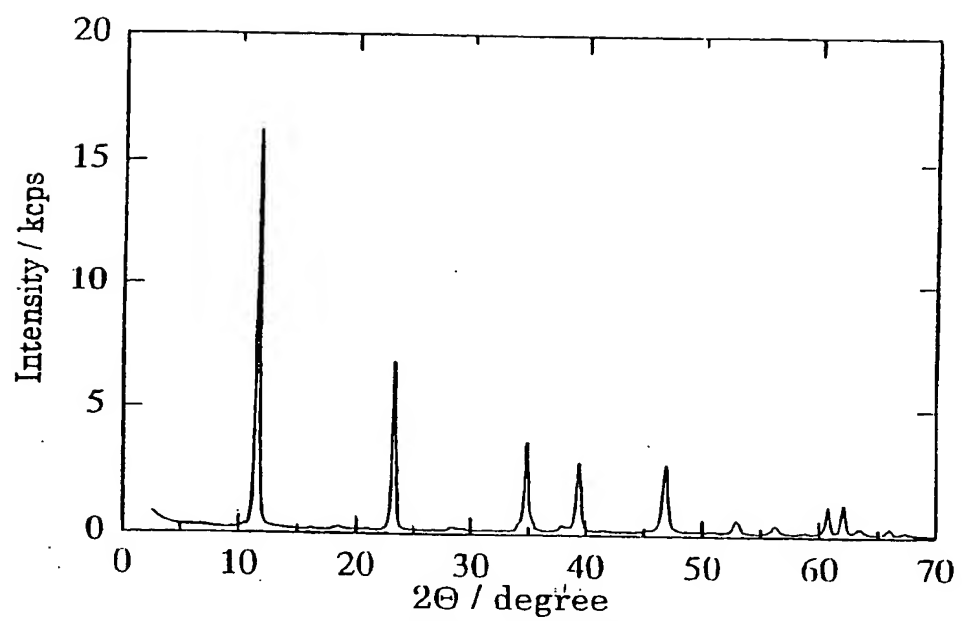


高角度側

USP 参照標準マグアルドレートの X 線回折像

5 / 1 3

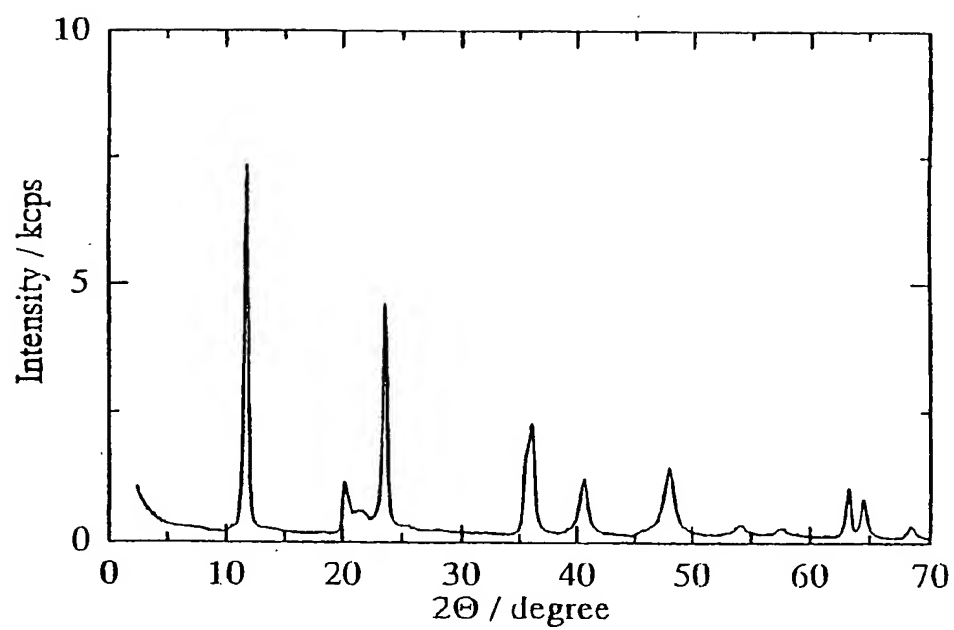
第 5 図



ハイドロタルサイト（比較例 2）の X 線回折像

6 / 1 3

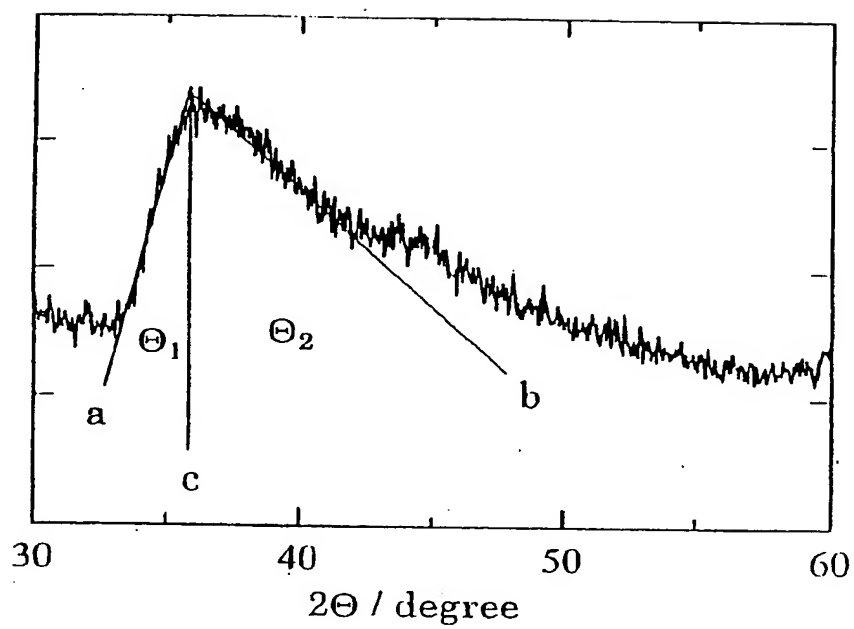
第 6 図



リチウムアルミニウム複合水酸化物塩
(比較例 3) の X 線回折像

7 / 1 3

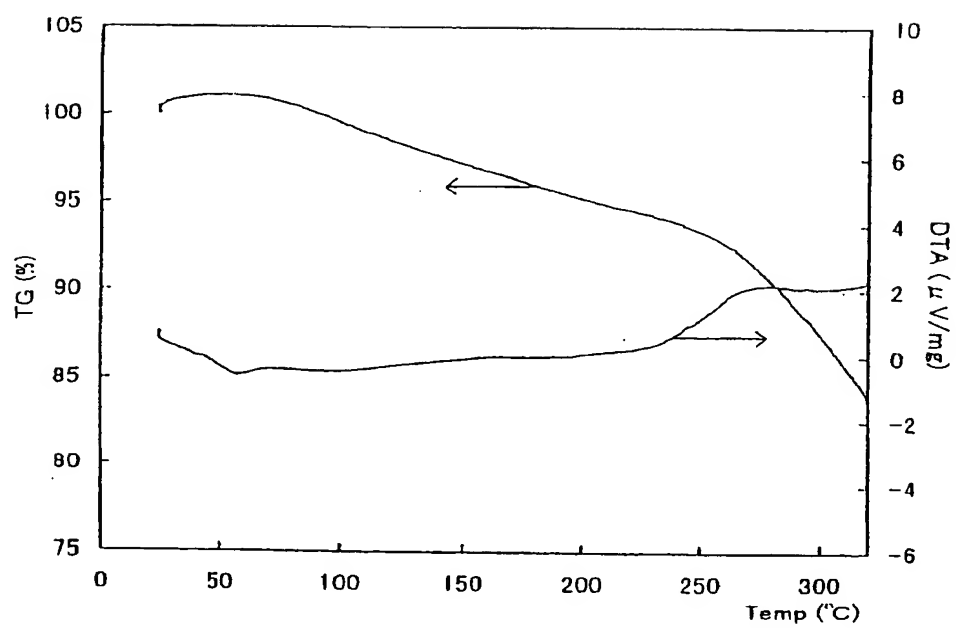
第 7 図



積層不整指数の求め方

8 / 1 3

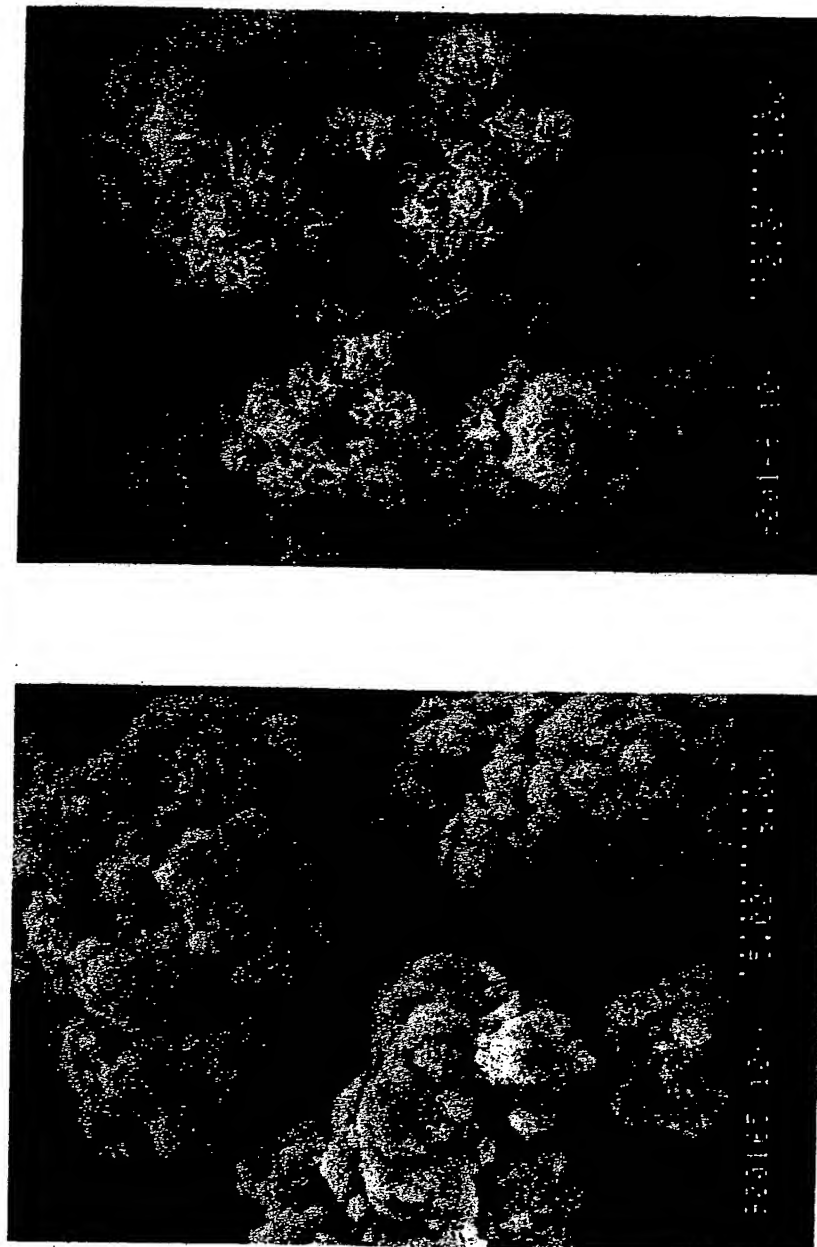
第 8 図



Mg

9 / 1 3

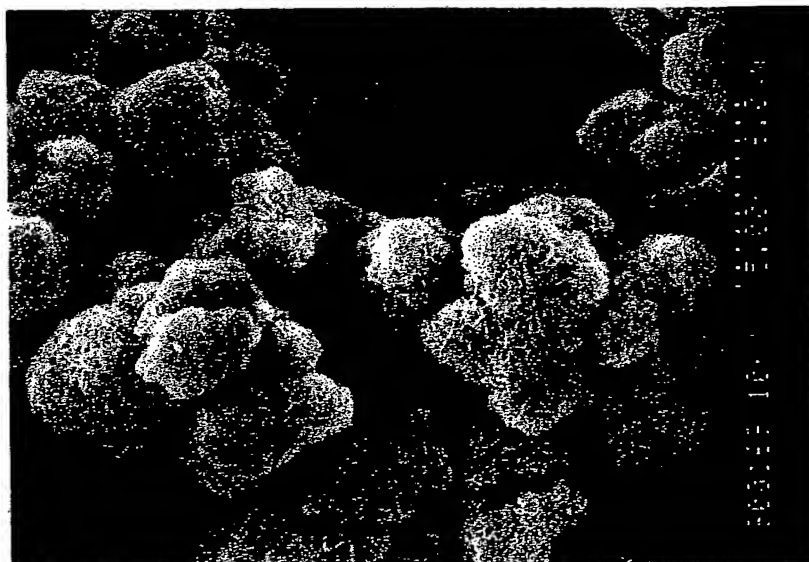
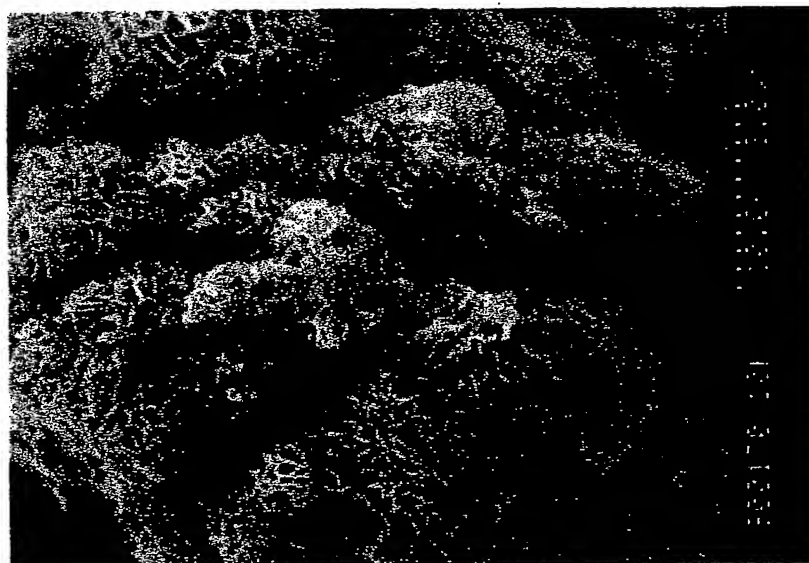
第 9 図



実施例 3 の走査型電子顕微鏡写真

10 / 13

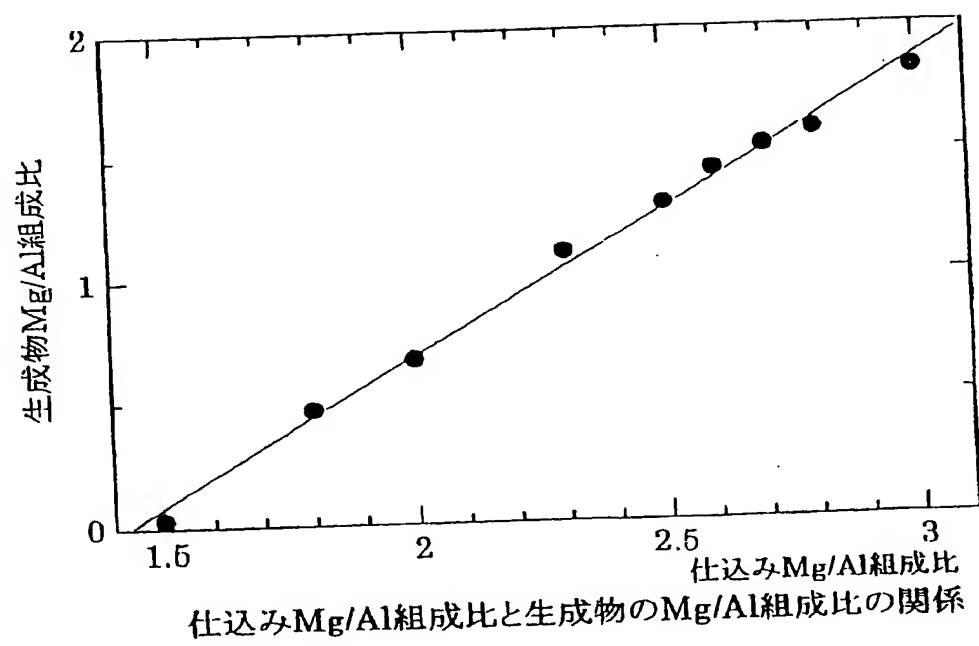
第 10 図



実施例 6 の走査型電子顕微鏡写真

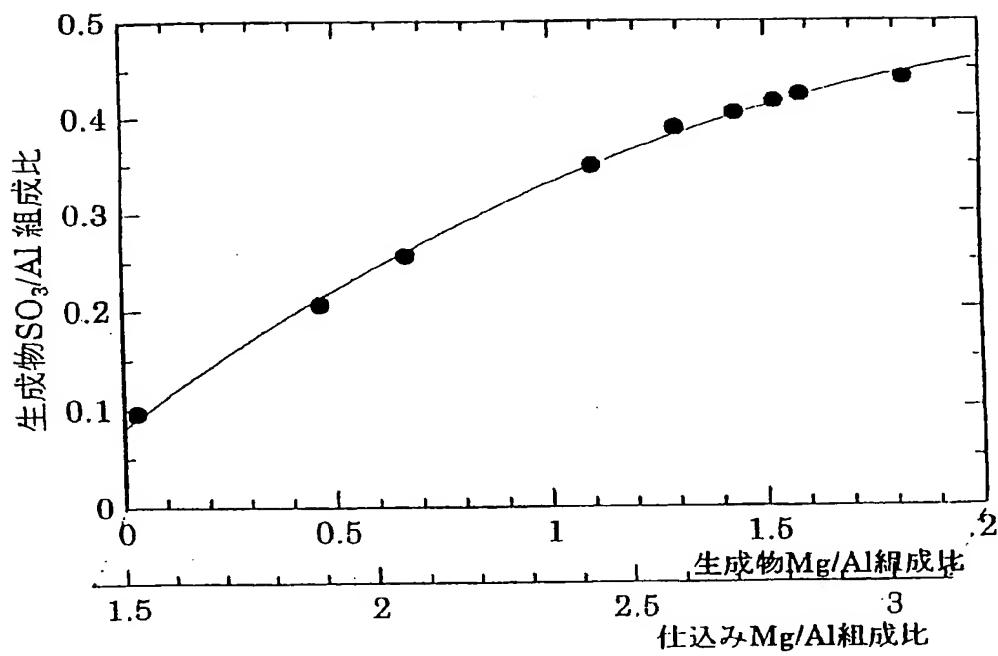
1 1 / 1 3

第 1 1 図



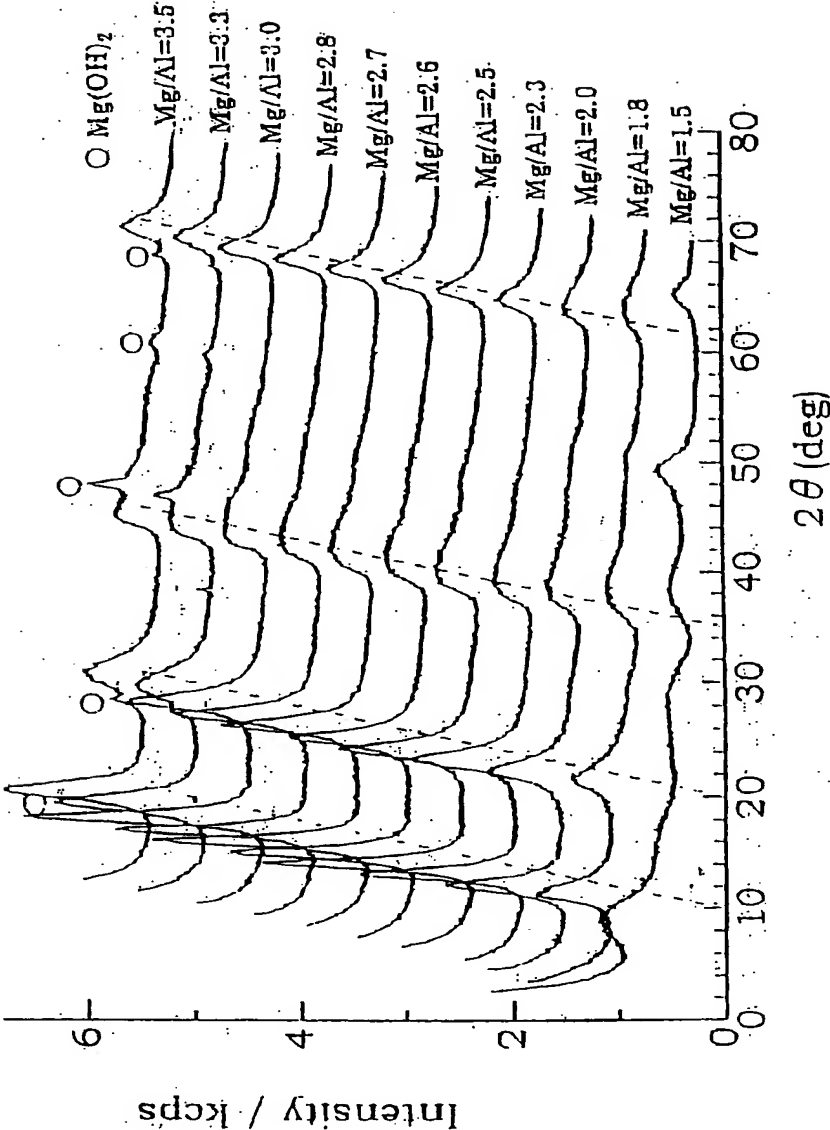
1 2 / 1 3

第 1 2 図

生成物Mg/Al組成比と SO_3 含有量の関係

1 3 / 1 3

第 1 3 図



各仕込みMg/Al組成比でのX線回折像

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01F7/00, C01B33/38, C07C51/41, C07C53/126, C01B25/45, C09K5/14, C08K3/18, C08K5/098
B01J41/08, B01J41/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01F7/00, C01B33/38, C07C51/41, C07C53/126, C01B25/45, C09K5/14, C08K3/18, C08K5/098, C01B33/24
B01J41/08, B01J41/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5364828, A (Minerals Technologies), 15 November, 1994 (15.11.94), Claims; Column 3, line 32 to Column 4, line 42; implementation examples 3, 4, 10, 12, 14 & JP, 9-503484, A Claims; page 8, 2 nd line from the bottom to page 10, line 14; implementation examples 3, 4, 10, 12, 14 & WO, 96/04205, A1 & EP, 722422, A1	1-15
A	WO, 93/22237, A (J.M.HUBER CORPORATION), 11 November, 1993 (11.11.93), Full text & AU, 9351558, A	1-15
A	JP, 48-29477, B1 (Kyowa Chem. Ind. Co., Ltd.), 10 September, 1973 (10.09.73), Full text (Family: none)	1-15
A	JP, 48-29478, B1 (Kyowa Chem. Ind. Co., Ltd.), 10 September, 1973 (10.09.73), Full text (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September, 2000 (20.09.00)

Date of mailing of the international search report

03 October, 2000 (03.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 49-3760, B1 (Kyowa Chem. Ind. Co., Ltd.), 28 January, 1974 (28.01.74), Full text (Family: none)	1-15
A	JP, 6-136179, A (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD.), 17 May, 1994 (17.05.94), Full text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ' C01F7/00, C01B33/38, C07C51/41, C07C53/126, C01B25/45, C09K5/14, C08K3/18, C08K5/098 B01J41/08, B01J41/10		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ' C01F7/00, C01B33/38, C07C51/41, C07C53/126, C01B25/45, C09K5/14, C08K3/18, C08K5/098, C01B33/24 B01J41/08, B01J41/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5364828, A (Minerals Technologies) 15.11月.1994 (15.11.94), 特許請求の範囲, 第3欄32行-第4欄42行, 実施例3, 4, 10, 12, 14&JP, 9-503484, A, 特許請求の範囲, 第8頁下から2行-第10頁14行, 実施例3, 4, 10, 12, 14&WO, 96/04205, A1&EP, 722422, A1	1-15
A	WO, 93/22237, A (J.M. HUBER CORPORATION) 11.11月.1993 (11.11.93), 全文参照&AU, 9351558, A	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.09.00		国際調査報告の発送日 03.10.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 48-29477, B1 (協和化学工業株式会社) 10.9月.1973 (10.09.73), 全文参照 (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 48-29478, B1 (協和化学工業株式会社) 10.9月.1973 (10.09.73), 全文参照 (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 49-3760, B1 (協和化学工業株式会社) 28.1月.1974 (28.01.74), 全文参照 (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 6-136179, A (水澤化学工業株式会社) 17.5月.1994 (17.05.94), 全文参照 (ファミリーなし)	1-15